ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας
Γεωπονική Σχολή

Γενική – Ανόργανη Χημεία

- **ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ: Ισορροπίες Διαλυτότητας, Ισορροπίες Σύμπλοκων Ιόντων, Εφαρμογή Ισορροπιών Διαλυτότητας**

Ισορροπίες Διαλυτότητας
Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας K_{sp}

Όταν ιοντική ένωση διαλυθεί στο νερό, τα ιόντα της ελευθερώνονται στο διάλυμα.

Στην περίπτωση όμως που περίσσεια δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης αναμιχθεί με νερό, έχουμε τελικά ισορροπία μεταξύ της στερεής ουσίας και των ιόντων αυτής στο κορεσμένο διάλυμα.

Γενικά

Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} μιας ένωσης, είναι ίση με το γινόμενο των συγκεντρώσεων ισορροπίας των ιόντων της, (εκφρασμένων σε mol/L) υψωμένων για το κάθε ένα, σε δύναμη ίση με τον αριθμό των ιόντων που δείχνει ο τύπος της ένωσης.

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = x.(2x)^2$$

Το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται

- Από τη φύση του ηλεκτρολύτη
- Από τη θερμοκρασία.

Συνήθως η διάλυση είναι φαινόμενο ενδόθερμο, οπότε όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η τιμή του γινομένου διαλυτότητας.

Διαλυτότητα δυσδιάλυτης ένωσης

Εάν είναι γνωστή η τιμή της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ένωσης, είναι δυνατόν να υπολογιστεί και η τιμή του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} και το αντίστροφο.

Παράδειγμα

Το ορυκτό φθορίτης, είναι φθορίδιο του ασβεστίου, δηλαδή CaF_2 Εάν το $K_{sp}=3,4\times10^{-11}$, να υπολογιστεί η διαλυτότητα

Συγκέντρωση	$CaF_2(s) \rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(aq)$ +	$2F^-(aq)$
Αρχική		0	0
Μεταβολές		$+\chi$	$+2\chi$
Τελικά στην ισορροπία		χ	2χ

$$[Ca^{2+}][F^-]^2=K_{sp} = (x)(2x)^2 \text{ άρα } \chi = 2,0\times10^{-4}$$

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Η διαλυτότητα μειώνεται με την επίδραση κοινού ιόντος

Έστω ότι προστίθεται στο νερό η δυσδιάλυτη ένωση θειικού ασβεστίου

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad (1)$$

Στην περίπτωση που προστεθεί και ευδιάλυτος $CuSO_4$

$$CuSO_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad (2)$$

Τα επιπλέον ιόντα SO_4^{2-}, από τη (2), θα μετατοπίσουν σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier την (1), αριστερά και έτσι θα έχουμε επιπλέον μείωση της διαλυτότητας του $CaSO_4$

Επίδραση pH στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου άλατος

Σε περίπτωση που η δυσδιάλυτη ένωση δίνει ανιόν που είναι συζυγής βάση ασθενούς οξέος, η διαλυτότητα επηρεάζεται από το pH.

Για παράδειγμα F^- συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HF

Αυτό γιατί με τη μείωση του pH, αυξάνεται η $[H_3O^+]$, και η συγκέντρωση του ανιόντος ελαττώνεται αφού αυτό σχηματίζει το ασθενές οξύ. Άρα η ισορροπία προχωρά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier προς τα δεξιά και η διαλυτότητα αυξάνεται.

Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας

- **Για να σχηματιστεί ίζημα θα πρέπει**

Γινόμενο ιόντων IAP > K_{sp}

- **Για κορεσμένο διάλυμα θα πρέπει**

Γινόμενο ιόντων IAP = K_{sp}

- **Για τη διαλυτοποίηση του ιζήματος**

Γινόμενο ιόντων IAP < K_{sp}

Κλασματική καθίζηση

Ονομάζεται έτσι, η τεχνική διαχωρισμού δύο ή και περισσότερων ιόντων από ένα διάλυμα, η οποία πραγματοποιείται με την προσθήκη αντιδραστηρίου που καταβυθίζει πρώτα το ένα ιόν, μετά το άλλο κ.λ.π.

Επίδραση pH στη διαλυτότητα

Άλατα ασθενών οξέων είναι περισσότερο διαλυτά σε όξινα διαλύματα

Έστω η ισορροπία:

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

Σε περίπτωση που στο διάλυμα προστεθεί ισχυρό οξύ το ιόν υδρονίου θα αντιδράσει με το ανθρακικό ιόν, διότι αυτό είναι η συζυγής βάση ασθενούς οξέος του HCO_3^-.

$H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + HCO_3^-(aq)$

Επειδή θα απομακρύνεται το ανθρακικό ιόν το ανθρακικό ασβέστιο με βάση την αρχή Le Châtelier θα διαλύεται. Το ότι θα διαλύεται επιπλέον ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου μπορεί να γίνει αντιληπτό με την παρατήρηση των φυσαλίδων CO_2

Σε περίπτωση που θα προσθέταμε ισχυρό οξύ σε διάλυμα $CaSO_4$

$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + HSO_4^-(aq)$

Ωστόσο επειδή το HSO_4^- είναι κατά πολύ ισχυρότερο (K_α=1,1 x10^{-2}) του HCO_3^- (K_α=4,8 x10^{-11}), η διαλυτότητα του $CaSO_4$ επηρεάζεται ελάχιστα σε αντίθεση με τη διαλυτότητα του $CaCO_3$ από την προσθήκη ισχυρού οξέος.

Σύμπλοκα ιόντα – Ισορροπίες συμπλόκων ιόντων

- **Σύμπλοκο ιόν:** Το ιόν που σχηματίζεται όταν ένα μεταλλικό ιόν συνδέεται με μια βάση Lewis μέσω ομοιοπολικού δεσμού σύνταξης.
  - **Το μεταλλικό ιόν** δρα ως **οξύ κατά Lewis** και δέχεται ζεύγος ηλεκτρονίων από τη βάση (ουδέτερο μόριο ή ιόν).
  - **Η βάση διαθέτει μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων** το οποίο παρέχει στο μεταλλικό ιόν. **Δρα ως βάση κατά Lewis.**
- Στα σύμπλοκα ιόντα **το μεταλλικό ιόν ονομάζεται κεντρικό άτομο** και η **βάση κατά Lewis υποκαταστάτης**.

Υδατικά σύμπλοκα

- Τα υδατικά σύμπλοκα, είναι ουσίες διαλυτές στο νερό. Αποτελούνται από απλούστερες ουσίες, που είναι δυνατόν να υπάρξουν και ανεξάρτητες σε διάλυμα.

  Για παράδειγμα το ενυδατωμένο ιόν Ag^+, αντιδρά σταδιακά με NH_3 και σχηματίζει το σύμπλοκο $Ag(NH_3)_2^+$

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_{2(aq)}$$

$$K_f = [Ag(NH_3)_2^+] / \{[Ag^+][NH_3]^2\}$$

Η σταθερά ισορροπίας θα λέγεται σταθερά σχηματισμού ή σταθερότητας.

Τα σύμπλοκα, είναι σημαντικά σε μια ισορροπία. Οι ενώσεις των οποίων τα ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα, έχουν αυξημένη διαλυτότητα σε σχέση με αυτή που προβλέπεται από το γινόμενο της διαλυτότητάς τους.

Έστω για παράδειγμα πως θέλουμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα του AgCl (δυσδιάλυτο άλας) σε διάλυμαNH_3 1,0 M

Στο διάλυμα θα λαμβάνουν χώρα δυο ισορροπίες:

1. $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons \cancel{Ag^+}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
2. $\cancel{Ag^+}_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+_{(aq)}$

$$AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Τελικά η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

Θα είναι $K_C = K_{sp}K_f = \cancel{[Ag^+]}[Cl^-]\dfrac{[Ag(NH_3)_2{}^+]}{\cancel{[Ag^+]}[NH_3]^2}$

Από πίνακες όμως γνωρίζουμε και την τιμή του K_{sp} και την τιμή του K_f άρα

$K_C = K_{sp}K_f = (1{,}8\times10^{-10})(1{,}7\times10^{7}) = 3{,}1\times10^{-3}$

Συγκέντρωση (M)	$AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$		
Αρχική	1,0	0	0
Αντιδρούν/παράγονται	-2χ	+χ	+χ
Τελικά στην ισορροπία	1-2χ	χ	χ

$$K_{sp}K_f = 3{,}1\times10^{-3} = \frac{[Cl^-]\,[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = \frac{\chi^2}{(1{,}0 - 2\chi)^2}$$

$$\frac{\chi}{1{,}0 - 2\chi} = 0{,}056 \qquad \text{Άρα } \chi = 0{,}050$$

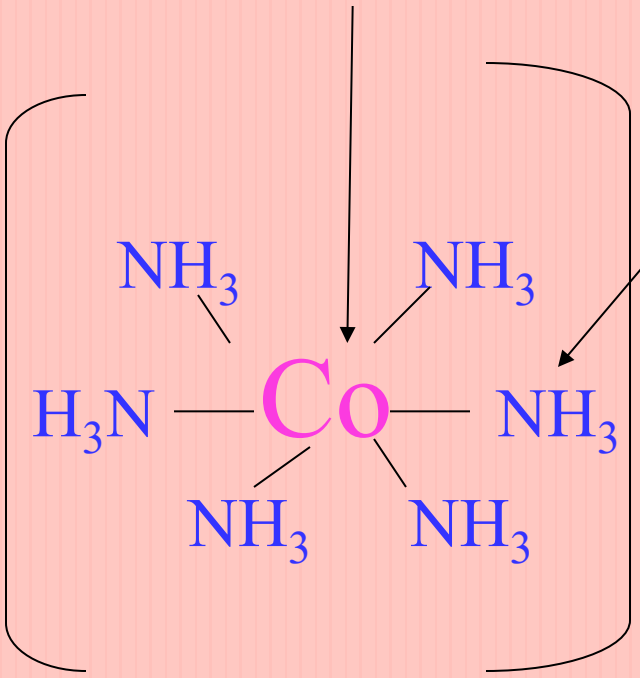
Το K_{sp} έχει τιμή $1{,}8\times10^{-10}$ και σύμφωνα με αυτό η διαλυτότητα αν υπήρχε μόνο AgCl και όχι NH_3 θα ήταν $0{,}014\times10^{-8}$ αντί της 0,05 που είναι τώρα.

Σύμπλοκες Ενώσεις

- **Σύμπλοκες ενώσεις ή ενώσεις σύνταξης ή ενώσεις ένταξης ή σύμπλοκα, ονομάζουμε ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων, αποτελούμενο από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλοϊόν, ενωμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων.**
- **Τα ιόντα αυτά ή τα ουδέτερα μόρια λέγονται υποκαταστάτες, και ο αριθμός τους, αριθμός σύνταξης ή ένταξης του μεταλλοϊόντος.**

Κεντρικό άτομο

Υποκαταστάτες



Αριθμός ένταξης ή σύνταξης κεντρικού ατόμου = 6

Φορτίο = αλγεβρικό άθροισμα φορτίων των συστατικών του: +3(Co) +0(NH_3) = +3

Π.χ.

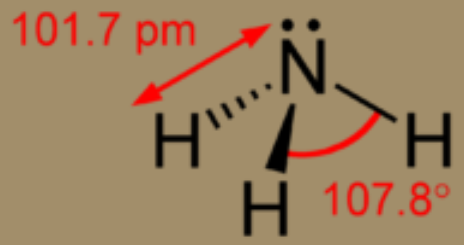
$\{Fe(CN)_6\}^{4-}$=+2(Fe) +6(-1)(CN) =-4

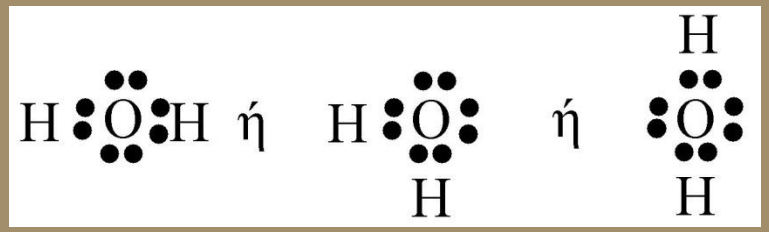
Τα σύμπλοκα είναι δυνατόν να είναι:

- **Κατιονικά** :$\{Co(NH_3)_6\}^{+4}$
- **Ανιονικά** : $\{Fe(CN)_6\}^{-4}$
- **Ουδέτερα** : $Fe(CO)_5$

Υποκαταστάτες

Για να δράσει μια ουσία σαν υποκαταστάτης θα πρέπει να έχει τουλάχιστον ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, (μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων)



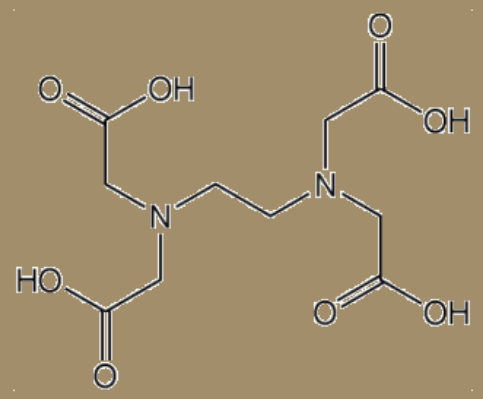


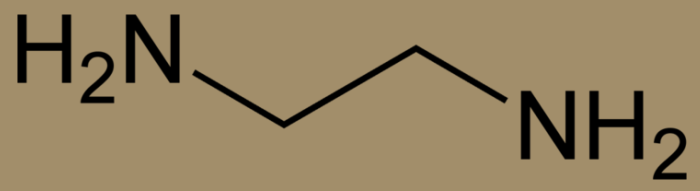
Ο υποκαταστάτης L (βάση κατά Lewis) προσφέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μεταλλοάτομο M^{n+}(οξύ κατά Lewis).

Ο δεσμός που σχηματίζεται ονομάζεται ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός

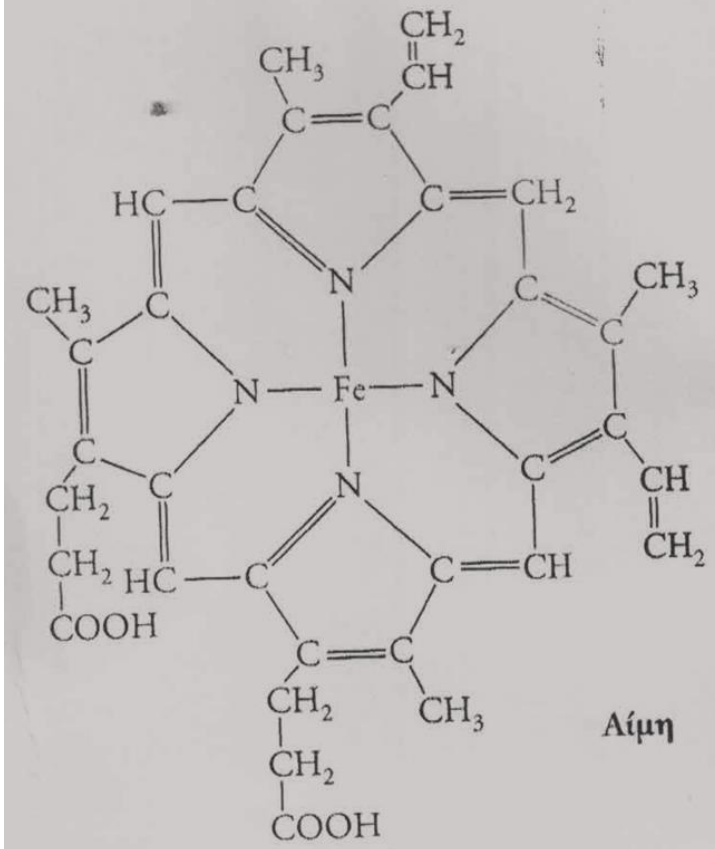
Μονοδοντικοί - πολυδοντικοί υποκαταστάτες

- **Μονοδοντικοί** ονομάζονται οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό μεταλλοάτομο με ένα δεσμό σύνταξης, (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης π.χ. NH3.
- **Πολυδοντικοί** όταν καταλαμβάνουν περισσότερες από μια θέση σύνταξης π.χ. EDTA, αιθυλένοδιαμίνη, (en)

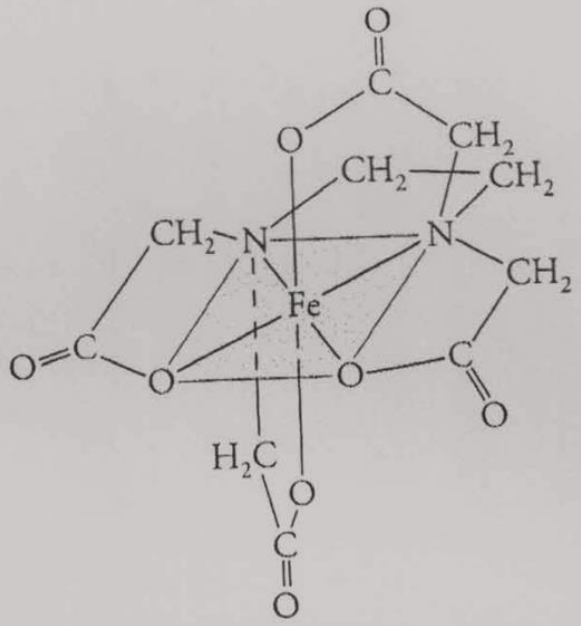




Πολυδοντικοί υποκαταστάτες



Αίμη



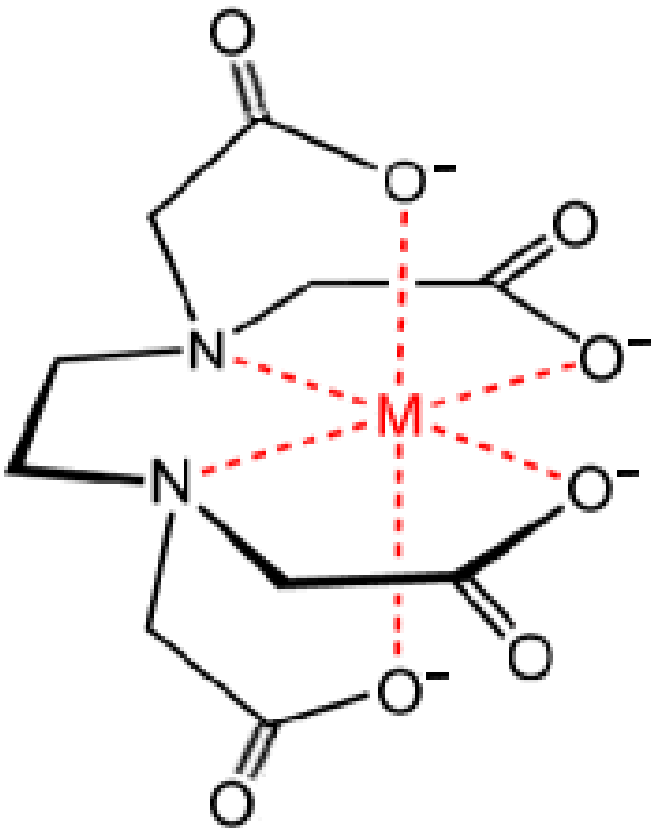
Σύμπλοκο του Fe^{2+} με EDTA

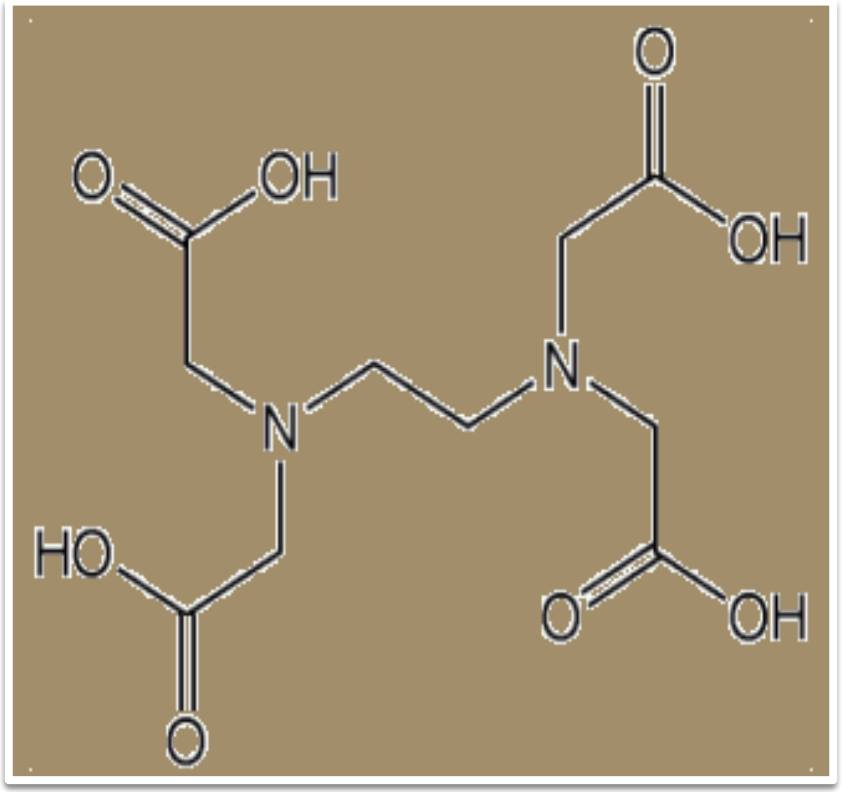
ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, EBBING D. DARRELL, GAMMON D. STEVEN, Μετάφραση Κλούρας, 2011, Εκδόσεις Τραυλός

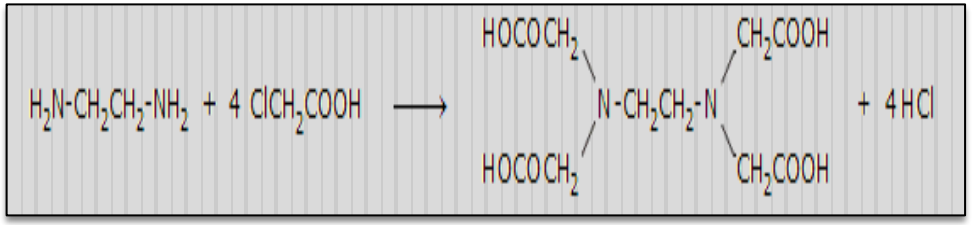
Χηλικά σύμπλοκα

Όταν η σύνταξη των πολυδοντικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοάτομο οδηγεί στη δημιουργία δακτυλίου, το σύμπλοκο ονομάζεται χηλικό.

EDTA







Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής **Η χημική ένωση του μήνα [Μάρτιος 2009]**, Χημικά Χρονικά

$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$

- Σταθερά σχηματισμού ή σταθερά σταθερότητας σύμπλοκου ιόντος $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+)]}{[Ag^+][NH_3]^2}$

- Σταθερά διάστασης σύμπλοκου ιόντος $K_d = \frac{1}{K_f}$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+)]}$$

Τα ιόντα των μεταβατικών στοιχείων έχουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα.

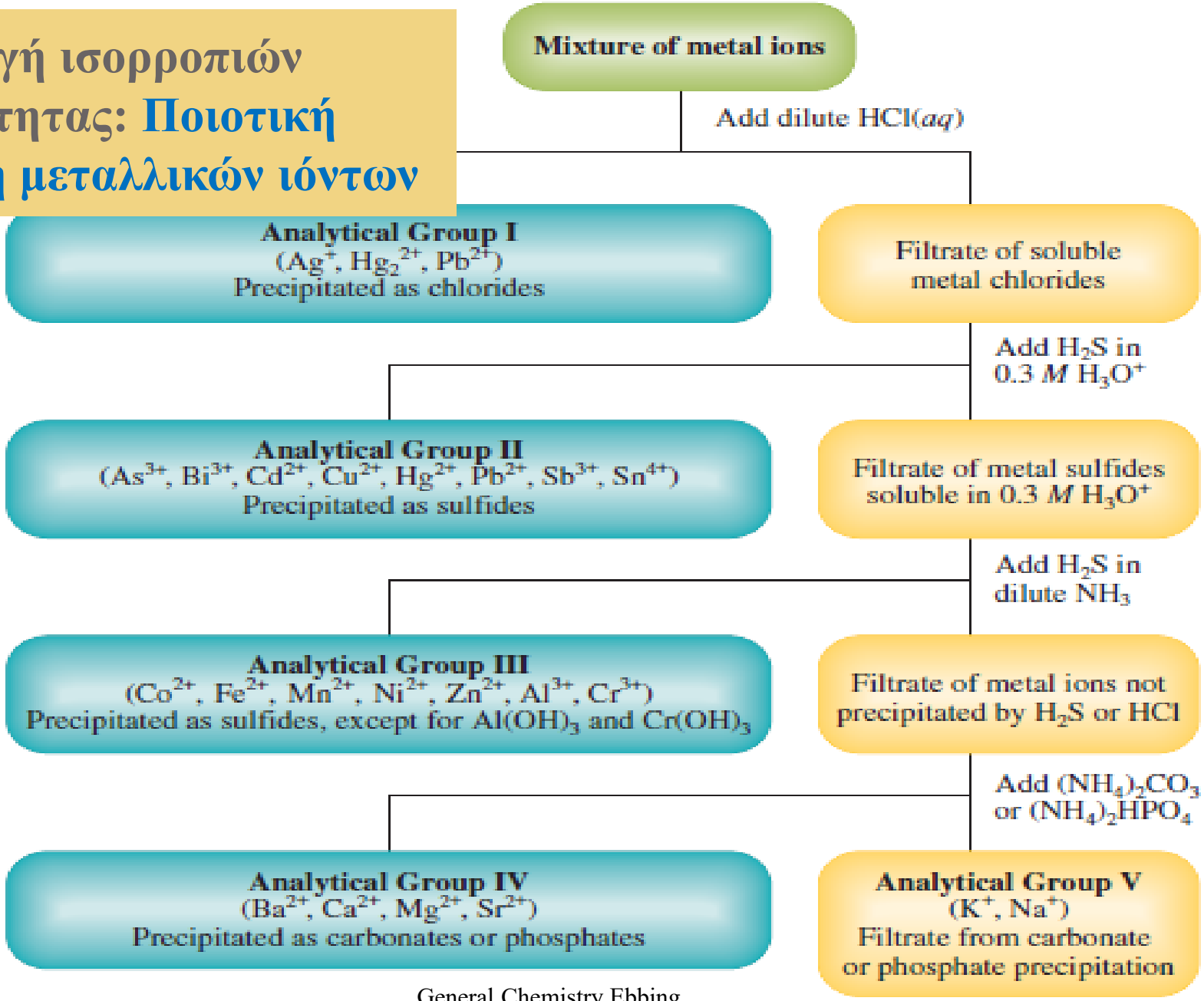
Ο σχηματισμός συμπλόκου ιόντος είναι δυνατόν να μειώσει τη συγκέντρωση μεταλλικού ιόντος τόσο ώστε αυτό να μην καταβυθίζεται ως δυσδιάλυτο άλας.

Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια

Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια ονομάζονται **τα υδροξείδια μετάλλου τα οποία αντιδρούν τόσο με βάσεις όσο και με οξέα.** Παραδείγματα μετάλλων που σχηματίζουν επαμφοτερίζοντα υδροξειδία αποτελούν ο ψευδάργυρος, το αργίλιο, το χρώμιο(III), ο μόλυβδος(II), ο κασσίτερος(II), και ο κασσίτερος(IV).

Η ιδιότητα του αργιλίου να σχηματίζει επαμφοτερίζον $Al(OH)_3$ χρησιμοποιείται βιομηχανικά στο διαχωρισμό του οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 από το ορυκτό του αργιλίου, το βωξίτη.

Εφαρμογή ισορροπιών διαλυτότητας: Ποιοτική ανάλυση μεταλλικών ιόντων



General Chemistry Ebbing Gammon, 9th Edition

Βιβλιογραφία

- ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (10η Διεθνής Έκδοση), Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 41964283, Έκδοση: 1η/2014, Συγγραφείς: Darrell Ebbing, Steven Gammon, ISBN: 978-618-5061-02-9, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΤΡΑΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ
- Εισαγωγή στην ανόργανη και γενική Χημεία, Κωδικός βιβλίου στον Εύδοξο: 68407230, Έκδοση: 2η έκδοση/2014, Συγγραφείς: Νικόλαος Χατζηλιάδης, ISBN: 9789609322072, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): UNIBOOKS, ΙΚΕ.
- Γενική Χημεία, 13η έκδοση, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 50655974, Έκδοση: 13η/2015, Συγγραφείς: Brown T. - LeMay E. - Burste B. - Murphy C. - Woodward P. - Stoltzfus M., ISBN: 978-960-418-515-3, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- Γενική και Ανόργανη Χημεία, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 22766911, Έκδοση: 1η έκδ./2012, Συγγραφείς: Λάλια - Καντούρη Μαρία, Παπαστεφάνου Στέργιος, ISBN: 978-960-456-335-7, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- https://chem.libretexts.org
- https://www.britannica.com/science/
- www.wikipedia.gr
- https://www.thoughtco.com/acids-and-bases-titration-curves-603656